

METHOD FOR MANUFACTURING SILICON AND TRICHLOROSILANE

Publication number: JP2003020217

Publication date: 2003-01-24

Inventor: WAKAMATSU SATOSHI

Applicant: TOKUYAMA CORP

Classification:

- **International:** **C01B33/03; C01B33/107; C01B33/00; (IPC1-7):**
C01B33/03; C01B33/107

- **european:**

Application number: JP20010202611 20010703

Priority number(s): JP20010202611 20010703

Report a data error here

Abstract of JP2003020217

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing silicon and trichlorosilane in a same reactor at the same time. **SOLUTION:** Silicon and trichlorosilane are manufactured at the same time by using a high-frequency heating silicon depositing reactor having a ceramic partition wall between a cylindrical reactor core and a high-frequency heating coil, reacting silanes with hydrogen in the reactor core and reacting silicon tetrachloride with hydrogen in a space between the outer periphery of the reactor core and the ceramic partition wall.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-20217
(P2003-20217A)

(43) 公開日 平成15年1月24日 (2003.1.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル (参考)
C 0 1 B 33/03		C 0 1 B 33/03	4 G 0 7 2
33/107		33/107	Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-202611(P2001-202611)

(22) 出願日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 若松 智

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

(74) 代理人 100080609

弁理士 大島 正孝

Fターム (参考) 4G072 AA01 AA14 GG03 HH03 HH07

HH08 JJ01 MM01 RR04 RR07

RR11 RR30

(54) 【発明の名称】 シリコンおよびトリクロロシランの製造法

(57) 【要約】

【課題】 シリコンとトリクロロシランを同一反応装置内で一緒に製造する方法を提供すること。

【解決手段】 筒状反応炉心と高周波加熱コイルの間にセラミックス隔壁を有する高周波加熱シリコン析出反応装置において、筒状反応炉心内においてシラン類と水素を反応せしめてシリコンを生成する反応を行い、且つ筒状反応炉心の外周とセラミックス隔壁との間の空間において、四塩化ケイ素と水素とを反応せしめてトリクロロシランを生成する反応を行う、シリコンとトリクロロシランとを同一反応装置で一緒に製造する方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 筒状反応炉心と高周波加熱コイルの間にセラミックス隔壁を有する高周波加熱シリコン析出反応装置において、筒状反応炉心内においてシラン類と水素を反応せしめてシリコンを生成する反応を行い、且つ筒状反応炉心の外周とセラミックス隔壁との間の空間において、四塩化ケイ素と水素とを反応せしめてトリクロロシランを生成する反応を行うことを特徴とする、シリコンとトリクロロシランとを同一反応装置で一緒に製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はシリコンおよびトリクロロシランの製造法に関する。さらに詳しくは、シリコンとトリクロロシランを同一反応装置内で一緒に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】円筒状反応炉心と高周波加熱コイルを有する高周波加熱シリコン析出反応装置は本発明者により既に提案されている。また、クロロシラン類と水素との反応によりシリコンを析出させる反応および四塩化ケイ素と水との反応によりトリクロロシランを生成する反応も知られている。しかしながら、シリコン析出反応とトリクロロシラン生成反応とを同一反応装置内で、それぞれの反応を行う領域を区分して、一緒に実施する方法は従来知られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、シリコンとトリクロロシランを同一反応装置内で一緒に製造する方法を提供することにある。本発明の目的は、高いエネルギー効率で、シリコンとトリクロロシランと一緒に製造する方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

【0004】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、筒状反応炉心と高周波加熱コイルの間にセラミックス隔壁を有する高周波加熱シリコン析出反応装置において、筒状反応炉心内においてシラン類と水素を反応せしめてシリコンを生成する反応を行い、且つ筒状反応炉心の外周とセラミックス隔壁との間の空間において、四塩化ケイ素と水素とを反応せしめてトリクロロシランを生成する反応を行うことを特徴とする、シリコンとトリクロロシランとを同一反応装置で一緒に製造する方法によって達成される。

【0005】

【発明の好ましい実施の態様】本発明方法では反応装置として高周波加熱シリコン析出反応装置が用いられる。この反応装置は、筒状反応炉心と高周波加熱コイルを備え、さらに筒状反応炉心と高周波加熱コイルとの間にセラミック隔壁を有している。筒状反応炉心は例えば多角

筒状や円筒状であることができる。円筒状であるのが好ましい。筒状反応炉心の材質は例えばカーボン、炭化ケイ素(SiC)等であることができる。また、筒状反応炉心はシリコン析出反応および四塩化ケイ素の反応雰囲気には十分な耐久性を持つように種々のセラミックスでコーティングすることができる。かかるセラミックスとしては、後述するセラミックス隔壁を形成するためのセラミックスと同じものを用いることができる。

【0006】筒状反応炉心は高周波加熱コイルにより加熱され、その中でシラン類と水素とからシリコンを生成する反応が進行する。高周波加熱には、好ましくは数10Hzから10GHzの周波数が用いられる。より好ましい周波数は、加熱エネルギーの浸透が深くなるように、100Hz~1MHzであり、さらに好ましい周波数は500Hz~100KHzであり、特に好ましくは1KHz~50KHzである。筒状反応炉心の肉厚、外径あるいは実際の装置のその他の使用によって、電力効率が最適となるように、上記周波数から最適なものを選択される。筒状反応炉心中、シリコン析出反応に用いられるシラン類としては、例えばトリクロロシラン(SiHCl₃)、ジクロロシラン(SiH₂Cl₂)、四塩化ケイ素(SiCl₄)、ヘキサクロロジシラン(Si₂Cl₆)の如きクロロシラン類；モノシラン(SiH₄)、ジシラン(Si₂H₆)の如きシラン類を挙げることができる。

【0007】これらのクロロシラン類またはシラン類は、単独または混合物として使用することができる。シラン類として、クロロシラン類を用いる場合、シリコン析出反応をより効率的に行うために、水素を混合して反応系中に供給することがより好ましい。水素：クロロシランの混合比率(モル比)は、好ましくは1:1から100:1、より好ましくは1:1から50:1、さらに好ましくは1:1から20:1の範囲である。

【0008】反応温度は、シリコンが工業的に十分な速度で析出する800℃以上であればよいが、反応炉心外周部で起こる。後述する四塩化ケイ素の還元反応速度、および反応炉心の耐久性を考慮すると、好ましくは800℃以上1700℃以下、より好ましくは1000℃以上1600℃以下である。本発明で用いられる高周波加熱シリコン析出反応装置は、上記の如く、筒状反応炉心と高周波加熱コイルとの間にセラミック隔壁を有しており、筒状反応炉心の外周とセラミック隔壁との間の空間において、四塩化ケイ素と水素を反応せしめてトリクロロシランを生成する反応が行われる。

【0009】隔壁のセラミックスとしては、クロロシラン類に対し耐食性を示すものであればよく、好ましくは高周波エネルギーを効率よく反応炉心に伝達するために、実質的に、25℃で比抵抗が10,000Ω・cmを超えるものが用いられる。比抵抗が10,000Ω・cm以下のセラミックスはそれ自体が高周波によって加

熱されやすいため、エネルギー伝達効率が低下し易くなる。かかるセラミックスとしては、例えば窒化ケイ素、ジルコニア、マグネシア、クロミア、シリカを主成分とするセラミックスが挙げられる。隔壁は一体物であってもよいし、分割されたものを積み重ねたものでもよい。積み重ねたものを使用する場合には、耐熱性接着剤で継ぎ目を接合するか、継ぎ目を通して加熱コイル側から隔壁内部に向けてガスを流通させることが好ましい。

【0010】隔壁は、高周波エネルギーを有効に反応炉心に伝送するために、上記の如き高周波により直接加熱されにくい材質からなり、そして周回的に不連続として高周波で加熱されにくい構造をもつことが好ましい。また、隔壁は、反応炉心と同じ温度あるいはそれに近い温度まで上昇するが、それらに使用される上記の如き材料は反応炉心の温度条件において著しく劣化することもない。本発明で用いられる高周波加熱シリコン析出反応装置は、セラミックス隔壁から外周部への放熱を防止し、消費エネルギーを低減するため、好ましくはセラミックス隔壁の周囲を覆うように断熱材を有することが好ましい。

【0011】断熱材としては、繊維状のものまたは気泡を含む成型済みのセラミックス（断熱性のセラミックス）が断熱性能に優れており好ましい。これらを単独でまたは組み合わせて用いることができる。また、断熱材内部は反応炉心から離れるほど温度が低下するので、電力消費量を効果的に低減させる、より効果的な放熱防止措置すなわちその温度に応じて使用可能な断熱材または保温材を適宜選択して組み合わせて使用するのがより好ましい。一例として、窒化ケイ素隔壁の周囲にジルコニアファイバーやアルミナファイバーの断熱材を数mm巻き、さらにその外側に石英ウール、ケイカルエース、ロックウールなどを数mm巻くことが挙げられる。

【0012】さらに、本発明で用いられる反応装置では、隔壁および断熱材は、一体物として成型して用いることができ、また種々のピースに分割されたものを組み合わせ、必要に応じそれらを熱接着剤等で接合部を接合させたものとして用いることもできる。また、隔壁として、上述した気泡など断熱性の高い成分を含有した、高断熱化された成型済みセラミックスを用いれば、隔壁と断熱材を兼ねることができるため、シンプルな構造とすることができ好ましい。このとき、四塩化ケイ素と水素の反応を行う空間に面する断熱材の表面を密にする構造的な傾斜材料とすれば、耐食性や気密性が向上するため、より好ましい。

【0013】四塩化ケイ素と水素の反応は、四塩化ケイ素1モルに対し水素を好ましくは0.1～10モル、より好ましくは0.5～5モル、特に好ましくは1～3モルで用いて行われる。水素が0.1モルより少ないと四塩化ケイ素の反応率が低くなり、温度にもよるが、10モルより大きいとシリコンを析出する反応が優位となっ

て不本意な部位に析出物が発生する可能性が生ずる。四塩化ケイ素と水素の反応は好ましくは500～1700℃、より好ましくは800～1600℃、特に好ましくは1000～1600℃で行われる。

【0014】反応の際、高周波加熱コイルに、原料である四塩化ケイ素および生成物であるトリクロロシランができるだけ接触するのを避けるようにするのが、高周波加熱コイルの保護のため望ましい。そのため、コイルと反応雰囲気とを、一体物として成型されたセラミックスの隔壁あるいは分割されたセラミックスピースを組合わせ、隙間を耐熱接着剤等で埋めた隔壁で、空間的に完全に遮断するか、あるいは分割されたセラミックスピースを組合わせ、反応雰囲気ガスが加熱コイル側に侵入しにくいように、各ピースの隙間から低温のガス（水素または不活性ガス）を隔壁外部空間（加熱コイル側）から高温の反応炉心側に流通させて流通的に遮断することが好ましい。

【0015】添付図面の図1に本発明で用いられる高周波加熱シリコン析出反応装置の一態様の概略説明図が開示されている。図1において、1はカーボン製円筒状反応炉心である。水素およびシラン類供給ノズル6は反応炉心1中に上方から深く導入されている。供給ノズル6から供給された水素およびシラン類は、高周波加熱コイル3により加熱され、反応炉心1中で反応してシリコンを析出する。析出したシリコンは、反応炉心の内壁を伝って落下し、生成シリコン冷却回収室9に蓄積されたのち回収される。供給ノズル6は冷却水により冷却されて該ノズル内で水素およびシラン類の反応が起こるのを防止することができる。また、該ノズル6の外周壁と筒状反応炉心の内壁との間の空間には、水素供給ノズルから水素が導入され、該空間内にシラン類が侵入するのを防止して該空間内で水素とシラン類の反応が起こるのを防止することができる。

【0016】一方、筒状反応炉心1の外周壁と高周波加熱コイル3との間の空間にはセラミック隔壁4および断熱材5が設けられている。筒状反応炉心1の外周壁とセラミック隔壁4の間の空間には、ノズル11から水素と四塩化炭素が供給され、そこで反応しトリクロロシランを生成する。高周波加熱コイル3を収納するステンレス製容器2のある箇所に設けられたノズル10から水素あるいは不活性ガスが導入される。導入された水素あるいは不活性ガスは隔壁の空隙を通過し、該空隙を通して反応原料あるいは排ガスが高周波加熱コイル3の方へ侵入するのを防止している。反応系からの排ガスはノズル8から排出される。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳述する。本発明は実施例により何ら制限されるものではない。

【0018】実施例1

図1に示す型の反応装置を用いた。内径25mm、外径

55mm、長さが50cmで、下部に開口部を持つ筒状のカーボン製反応炉心1の外側に、内径75mm、外径95mm、長さが1mで、窒化ケイ素セラミックス製の隔壁4を配置し、該セラミックス隔壁4の外周部にジルコニアファイバー製の断熱材を介して設置された高周波加熱コイル3でカーボン炉心を約1500℃に加熱した。水素供給ノズル7からは水素を5NL/min、ガス供給ノズル10からも水素を10NL/min流通させながら、該カーボン炉心1の内部に水素およびシラン類供給ノズル6からトリクロロシランガス2NL/minと水素20NL/minを混合して供給し、シリコンの析出反応を行った。

【0019】また、カーボン製反応炉心1とセラミックス隔壁4の間に、四塩化ケイ素および水素供給ノズル11から水素と四塩化ケイ素をそれぞれ20NL/min、10NL/minで流通させた。反応圧力はほぼ大気圧であった。その結果、シリコンを約0.6g/minで得る一方、四塩化ケイ素の反応率は約25%で、そのうちトリクロロシランへの選択率は約90%であった。また、本反応実施中の消費電力は約16kWであり、8時間以上問題なく反応を行うことができた。また、上記方法は、反応装置に四塩化珪素と水素とを供給せず、別途の反応器を使用して四塩化珪素と水素とより

トリクロロシランを製造する方法と比較して、電力消費量を約半分にすることができた。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、高周波加熱シリコン析出装置を用いて、シリコンの析出とトリクロロシランの生成とを同じ装置内で一緒に高収率で安定して生成しつづけることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いられる高周波加熱シリコン析出反応装置の一態様の概略説明図。

【符号の説明】

- 1 カーボン製筒状反応炉心
- 2 ステンレス製容器
- 3 高周波加熱コイル
- 4 セラミックス隔壁
- 5 断熱材
- 6 水素およびシラン類供給ノズル
- 7 水素供給ノズル
- 8 反応排ガス排出ノズル
- 9 生成シリコン冷却回収室
- 10 ガス供給ノズル
- 11 四塩化ケイ素および水素供給ノズル

【図1】

図 1

